

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 30 JUL 2004

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053431	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/03902	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 15.04.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 19.04.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C67/36		
Anmelder BASF AKTIENGESSELLSCHAFT et al		



1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

I ☒ Grundlage des Bescheids
II ☐ Priorität
III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 17.09.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 02.08.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kardinal, S Tel. +31 70 340-3483 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-14 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-9 eingegangen am 10.03.2004 mit Schreiben vom 09.03.2004

Zeichnungen, Blätter

1/3, 2/3 in der ursprünglich eingereichten Fassung

3/3 eingegangen am 10.03.2004 mit Schreiben vom 09.03.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/03902

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|--------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-9 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-9 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

1. Änderungen

Die mit Schreiben vom 09.03.2004 eingereichten Änderungen von Anspruch 1 basieren auf den ursprünglichen abhängigen Ansprüchen 4 und 5. Die Kennzeichnung der Leitung 8 in Abbildung 3 geht aus Seite 12, Zeile 38-40 der ursprünglichen Beschreibung eindeutig hervor.

Die Änderungen stehen somit im Einklang mit Artikel 34(2)(b) PCT.

2. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: DE 863 046 C (DEGUSSA) 15. Januar 1953 in der Anmeldung erwähnt

D2: DE 880 588 C (DEGUSSA) 22. Juni 1953 in der Anmeldung erwähnt

D3: P. ZEHNER, M. KRAUSE: 'Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 1999 Electronic Release : Chapter 'Bubble Columns' 1999 , WILEY-VCH , WEINHEIM, GERMANY XP002248747

3. Neuheit

3.1 Das Dokument D1 offenbart (siehe Beispiele 1 und 2 sowie Abb. 1) ein Verfahren zur Herstellung von Methylformiat in einer Blasensäule im Gegenstromverfahren, bei dem ein Gasstrom aus dem Reaktor entnommen, aus diesem Methylformiat durch Kondensation abgetrennt und der verbleibenden Gasstrom als Kreisstrom zum Reaktor rückgeführt wird. Als Katalysatoren werden Alkalimetalle oder deren Alkylate (siehe Seite 2, Zeile 85-89) genannt, in den Beispielen kommt Natriummethylat zum Einsatz.

Die Gasleerrohrgeschwindigkeit des Kohlenmonoxides im Reaktor wird in D1 nicht explizit offenbart. D1 ist jedoch das Hauptpatent zu D2 und es erscheint daher wahrscheinlich, dass in D1 ähnliche Gasleerrohrgeschwindigkeiten wie in D2 eingesetzt werden (siehe unten):

3.2 Das Dokument D2 offenbart (siehe Beispiel und Abb.) eine weitere Ausführungsform des in D1 beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von Methylformiat, bei dem eine mit eisernen Füllkörperringen beschickte Blasensäule im Gleichstromverfahren eingesetzt wird. Als Katalysatoren werden Alkalimetalle

oder deren Alkoholate (siehe Seite 1, Zeile 20-21) genannt, im Beispiel kommt Natriummethylat zum Einsatz.

Die Gasleerrohrgeschwindigkeit im Beispiel von D2 läßt sich unter Verwendung des Volumenbedarfs üblicher eiserner Füllkörperringe zu 0,22 bis 0,23 cm/s berechnen.

3.3 Das Verfahren nach Anspruch 1 unterscheidet sich von den Verfahren gemäß D1 und D2 durch eine höhere Gasleerrohrgeschwindigkeit und die Verwendung von Kaliummethylat als Katalysator.

Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 und der abhängigen Ansprüche 2 bis 9 ist somit neu (Artikel 33 (2) PCT).

4. Erfinderische Tätigkeit

4.1 Das Dokument D2 kann als nächstliegender Stand der Technik angesehen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt demgegenüber zu einer höheren Raumzeitausbeute.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Methylformiat bereitzustellen.

Die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagene Lösung kann aus folgenden Gründen als erfinderisch gegenüber dem Stand der Technik (D1-D3) betrachtet werden (Artikel 33(3) PCT) :

Es war weder aus den Dokumenten D1 oder D2 alleine noch durch Kombination mit D3 nahegelegt, Kaliummethylat als Katalysator bei gleichzeitig deutlich höherer Gasleerrohrgeschwindigkeit einzusetzen. Die dadurch verbesserte Raumzeitausbeute war für den Fachmann nicht zu erwarten.

4.2 Die abhängigen Ansprüche 2-9 können folglich ebenfalls als erfinderisch angesehen werden (Artikel 33(3) PCT).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methylformiat durch Umsetzung
5 von Methanol mit Kohlenmonoxid bei einem Druck von 0,5 bis
10 MPa abs in Gegenwart eines Metallalkoholats als Katalysa-
tor in einem Reaktor, bei dem man dem Reaktor einen Gasstrom
entnimmt, aus diesem Gasstrom mitgeführtes Methylformiat
10 durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden Gasstrom
vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor
rückführt, dadurch gekennzeichnet, dass man in mindestens ei-
nem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im Wesentlichen in
eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleerrohrgeschwindig-
15 keit von 1 bis 20 cm/s einstellt, Kaliummethanolat als Kata-
lyзатор einsetzt und die Umsetzung bei einer Temperatur von
60 bis 85°C durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
in mindestens einem Bereich des Reaktors, in dem das Gas im
20 Wesentlichen in eine Richtung strömt, eine mittlere Gasleer-
rohrgeschwindigkeit von 2 bis 10 cm/s einstellt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeich-
net, dass man die Umsetzung bei einer Konzentration an einge-
25 setztem Katalysator von 0,01 bis 2 Mol/kg flüssiges Reakti-
onsgemisch durchführt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
net, dass man die Umsetzung bei einem Druck von 2 bis 4 MPa
30 abs durchführt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
net, dass man ein molares Verhältnis von der Gesamtmenge des
dem Reaktor zugeführten Methanols und der Menge an frisch zu-
35 geführtem Kohlenmonoxid von 1,4 bis 3,3 einstellt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
net, dass man eine Blasensäule einsetzt und diese in Bezug
auf die Zufuhr des Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms
40 und des Kohlenmonoxid enthaltenden Gasstroms unter Gleich-
stromfahrweise betreibt.

16

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in einem kaskadierten Reaktor durchführt.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die oberste Zone des kaskadierten Reaktors bei einer Temperatur von 80 bis 150°C betreibt.
- 10 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus dem Reaktor entnommenen Gasstrom in einer Verstärkungskolonie in einen Methylformiat enthaltenden Sumpfstrom und einem Kohlenmonoxid und Methylformiat enthaltenden Kopfstrom trennt, aus dem Kopfstrom mitgeführtes Methylformiat durch Kondensation abtrennt und den verbleibenden
- 15 Gasstrom vollständig oder teilweise als Kreisgasstrom zum Reaktor rückführt.

20

25

30

35

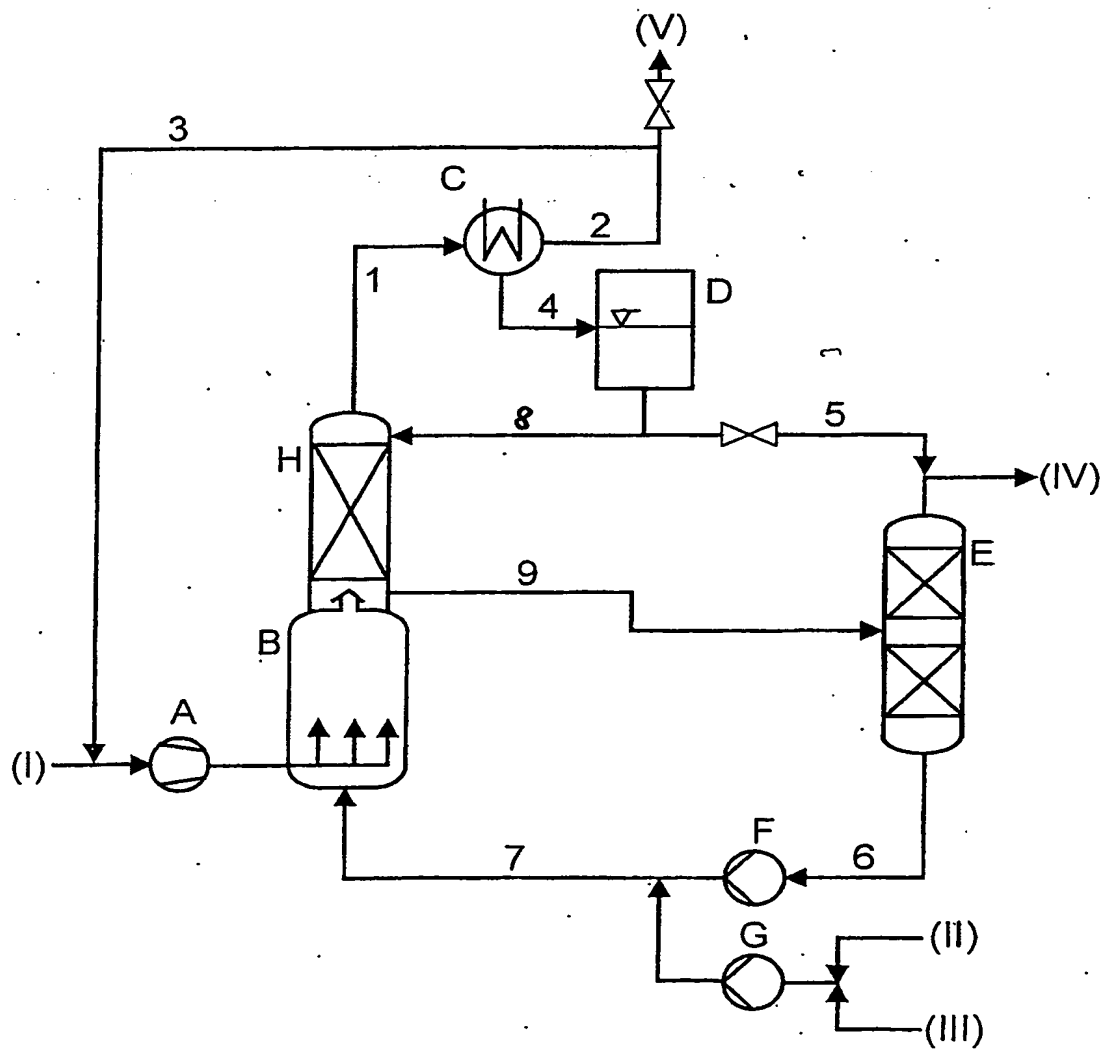
40

45

FIG.3

3/3

Vereinfachtes Verfahrensfließbild einer bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Methylformiat unter Einsatz einer Verstärkungs-kolonne unter Rückführung des Kohlenmonoxid enthaltenden Kreisgasstroms und unter Rückführung eines Methanol enthaltenden Flüssigkeitsstroms.



511,088

PCT/EP2003/003902



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Translation

Applicant's or agent's file reference 0000053431	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/003902	International filing date (day/month/year) 15 April 2003 (15.04.2003)	Priority date (day/month/year) 19 April 2002 (19.04.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 67/36		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 September 2003 (17.09.2003)	Date of completion of this report 02 August 2004 (02.08.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/003902

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-14, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1-9, filed with the letter of 10 March 2004 (10.03.2004)
- ☒ the drawings:
 pages 1/3, 2/3, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages 3/3, filed with the letter of 10 March 2004 (10.03.2004)
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 03/03902

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Amendments

The amendments to claim 1, submitted with the letter of 9 March 2004, are based on the original dependent claims 4 and 5. The characterising feature shown as line 8, in figure 3, is clearly described in the application as filed (see the description, page 12, lines 38-40).

The amendments therefore satisfy the requirements of PCT Article 34(2)(b).

2. Reference is made to the following documents:

- D1: DE 863 046 C (DEGUSSA) 15 January 1953, cited in the application
- D2: DE 880 588 C (DEGUSSA) 22 June 1953, cited in the application
- D3: P. ZEHNER, M. KRAUSE: "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Sixth Edition 1999 Electronic Release: Chapter "Bubble Columns" 1999, WILEY-VCH, WEINHEIM, GERMANY XP002248747.

/...

3. Novelty

- 3.1 Document D1 discloses (see examples 1 and 2; figure 1) a method for producing methyl formate using the counterflow principle in a bubble column, a gas flow being taken from the reactor, methyl formate being separated therefrom by condensation and the remaining gas flow being returned to the reactor as the circulatory flow. Alkali metals or their alkylates are mentioned as catalysts (see page 2, lines 85-89); sodium methylate is used in the examples.

The superficial gas velocity of the carbon monoxide in the reactor is not explicitly disclosed in D1. However, said document is the main patent for D2 and it would therefore appear likely that the superficial gas velocities in D1 would be similar to those in D2 (see below).

- 3.2 Document D2 (see example and figure) discloses a further embodiment of the method described in D1 for the production of methyl formate, a bubble column charged with iron packing rings being used in the cocurrent method. Alkali metals or their alcoholates (see page 1, lines 20-21) are used as catalysts; sodium methylate is used in the example.

Using the volume requirement of standard iron packing rings, the superficial gas velocity in the example according to D2 can be calculated as 0.22 to 0.23 cm/s.

/...

- 3.3 The method according to claim 1 differs from the methods according to D1 and D2 by virtue of a higher superficial gas velocity and the use of potassium methyllate as the catalyst.

The subject matter of independent claim 1 and of dependent claims 2 to 9 is therefore novel (PCT Article 33(2)).

4. Inventive step

- 4.1 Document D2 can be considered the closest prior art.

Relative to D2, the method according to the invention has a higher space-time yield.

The problem addressed by the present invention can thus be regarded as that of providing an improved method for the production of methyl formate.

The solution proposed in claim 1 of the present application can be considered inventive relative to the prior art (D1 to D3) (PCT Article 33(3)); the reasons are as follows:

The use of potassium methyllate as a catalyst, in combination with a significantly increased superficial gas velocity, was not obvious from documents D1 or D2, whether read individually or in combination with D3. The increased space-time yield would not have been anticipated by a person skilled in the art.

/...

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/03902

4.2 Therefore, dependent claims 2-9 can also be
considered inventive (PCT Article 33(3)).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.